

O NITROZWIĄZKACH ALIFATYCZNYCH. XXVI. WIĄZANIE WODOROWE W NITROALKOHOLACH NA PODSTAWIE BADAŃ WIDM ABSORPCYJNYCH W PODCZERWIENI

Tadeusz URBĄŃSKI

*Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa
Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa*

Widma absorpcji w podczerwieni szeregu nitroalkoholi, pochodnych nitroparafinów potwierdzają hipotezę poprzednio wysuniętą przez autora o istnieniu wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych między grupą nitrową a grupami alkoholowymi z utworzeniem sześcioczłonowych pierścieni chelatowych. Prócz tego możliwe są wiązania wodorowe wewnątrzcząsteczkowe i międzycząsteczkowe między grupami OH oraz międzycząsteczkowe wiązania grup OH i NO₂. Wywody o wiązaniach —O—H.....O—N— są oparte głównie na spostrzeżeniu, że pasma 1567 cm⁻¹ i 1340—1361 cm⁻¹ charakterystyczne dla grupy nitrowej w nitroparafinach ulegają przesunięciu do 1534—1543 cm⁻¹ względnie 1310—1319 cm⁻¹ w razie obecności dwóch lub trzech grup wodorotlenowych oraz osłabieniu i rozszerzeniu.

Спектры поглощения инфракрасных лучей для нитроспиртов, производных нитропарафинов подтвердили гипотезу высказанную в свое время автором о существовании водородных связей между нитрогруппой и гидроксильными группами. Вследствие этих связей образуются шестичленные кольца. Кроме того существуют между молекулярные связи между гидроксильными группами а также гидроксильными и нитрогруппами. Выводы о связях основаны главным образом на наблюдению, что полосы 1567 см⁻¹ и 1340—1361 см⁻¹ характерные для нитрогруппы подвергаются перемещению в сторону низших частот 1534—1543 см⁻¹ и соответственно 1340—1319 см⁻¹ в случае присутствия двух или трех гидроксильных групп, а также ослаблению и расширению.

Infra-red absorption spectra of a number of nitroparaffins and nitroalcohols, produced by adding formaldehyde to nitroparaffins, have been examined and lead to a confirmation of the hypothesis formerly expressed by the author on the existance of intramolecular hydrogen bonds between nitrogroup and hydroxyl groups and thus on formation of six-membered chelate rings. Besides, there probably exist intermo-

lecular and intramolecular hydrogen bonds between OH groups and intermolecular bonds between OH and NO₂. The conclusions on —O—H...O—N— bonds are based on the observation that the bands 1567 cm⁻¹ and 1340—1361 cm⁻¹ characteristic to NO₂ group in nitroparaffins are shifted to lower frequencies of 1543—1555 cm⁻¹ and 1310—19 cm⁻¹ respectively and are weakened and widened in the presence of two or three OH groups.

W pracach poprzednich, a głównie na podstawie badania widm absorpcji w nadfiolecie ¹⁾ autor wysunął hipotezę, że w zbadanych nitroalkoholach i nitroalkoholoaminach grupa nitrowa może być połączona wiązaniem wodorowym z grupą lub grupami wodorotlenowymi albo grupą aminową pierwszo lub drugorzędową. W ten sposób powstawałyby pierścienie chelatowe sześcioczłonowe.

W pracy niniejszej hipoteza ta została poddana analizie w oparciu o pomiary widm absorpcji w podczerwieni dokonane dla serii nitroalkoholi.

Zbadano następujące nitroparafiny i nitroalkohole: nitroetan (I), 2-nitro-1-propanol (II), 2-nitro-2-metylo-1,3-propandiol (III), 1-nitropropan (IV), 2-nitro-1-butanol (V), 2-nitro-2-etylo-1,3-propandiol (VI), 2-nitropropan (VII), 2-nitro-2-metylo-1-propanol (VIII), 2-nitro-2-hydroksymetylo-1,3-propandiol (IX). Dla porównania zbadano również pentaerytryt (X) i glikol etylenowy (XI).

Pomiary wykonały mgr B. Kontnik i mgr T. Kraczkiewicz w Zakładzie Fizyki Instytutu Chemii Ogólnej. Do pomiarów służył spektrofotometr Hilgera typ H-668 jednowiązkowy na podczerwień.

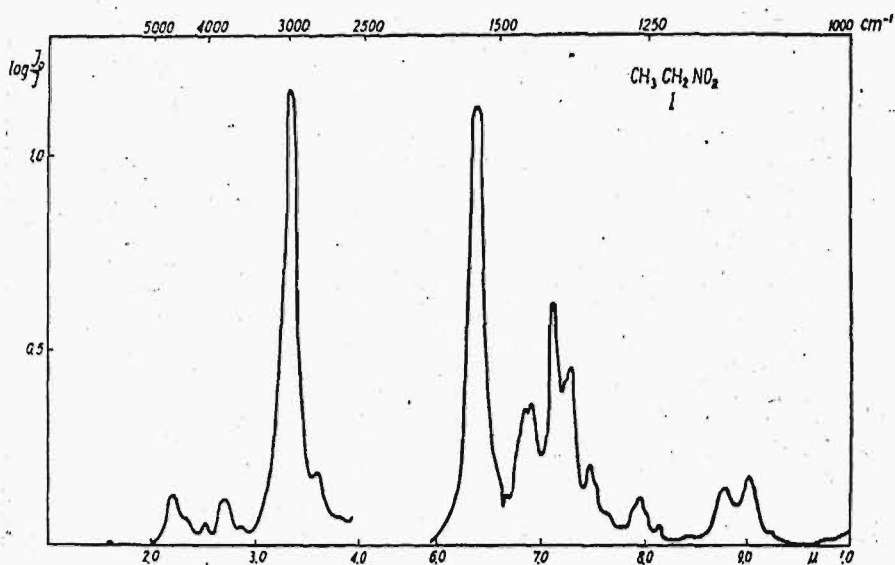
Substancje były badane w zawiesinie w oleju parafinowym w stosunku 1 : 8. W zależności od uzyskiwanej absorpcji dobierano grubość warstwy badanej zawiesiny: od 0,01 do 0,4 mm. Szerokość szczeliny wynosiła od 0,05 do 0,45 mm.

Zbadano zakres długości fal od 1μ do 10μ, tj. od 10000 do 1000 cm⁻¹. Odczyty absorpcji dokonywane były co 0,025μ.

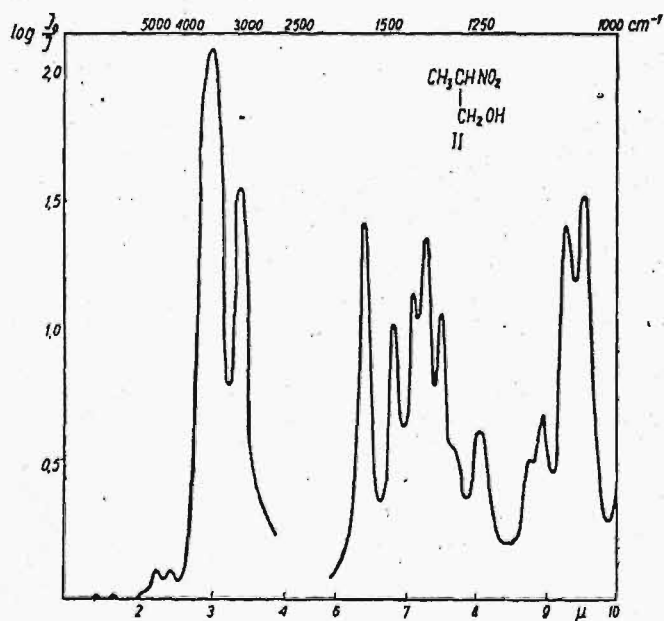
Wyniki zebrane są w tablicach 1 i 2 oraz na wykresach (rys. 1—11).

Analiza tych danych pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków.

1. Bardzo słabe pasmo ν_1 w pobliżu częstości około 7000 cm⁻¹ występuje tylko w związkach, które zawierają jedną lub więcej grup OH. Bardzo mała intensywność pasma wzbudziła podejrzenie czy faktycznie ono istnieje. Wobec tego powtórzono wielokrotnie pomiary. Potwierdziły one istnienie tego pasma.



Rys. 1.



Rys. 2

Tab
 Długość fal

Nr/rys.	Wzór	P a s					
		n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6
I/1	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NO}_2$	—	1,60	2,20	—	2,70	—
II/2	$\text{CH}_3\text{—CH—NO}_2$ CH_2OH	1,40	1,60	2,20	2,40	—	2,90
III/3	CH_2OH $\text{CH}_3\text{—C—NO}_2$ CH_2OH	1,45	1,60	2,20	—	—	(2,90)*
IV/4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—NO}_2$	—	1,65	2,25	—	2,70	—
V/5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—CH—NO}_2$ CH_2OH	1,45	1,65	2,20	2,40	—	2,90
VI/6	CH_2OH $\text{C}_2\text{H}_5\text{—C—NO}_2$ CH_2OH	1,45	1,65	2,25	—	—	(2,90)*
VII/7	CH_3 $\text{CH}_2\text{—CH—NO}_2$	—	1,60	2,20	—	2,70	—
VIII/8	CH_3 $\text{CH}_3\text{—C—NO}_2$ CH_2OH	1,43	1,65	2,25	—	—	(2,90)*
IX/9	CH_2OH $\text{HOCH}_2\text{—C—NO}_2$ CH_2OH	1,45	1,65	2,25	—	—	3,00
X/10	CH_2OH $\text{HOCH}_2\text{—C—CH}_2\text{OH}$ CH_2OH	1,40	1,65	2,20	—	—	3,00

* Przeglęcie krzywej absorpcji.

Zgodnie z pracą Ellis i Bath²⁾, słabe pasmo około $1,44\mu$ (tj. około 7000 cm^{-1}) w celulozie odpowiada grupie wodorotlenowej. Nikitin³⁾ znalazł, że pasma $1,48$ i $2,09\mu$ (tj. 6757 i 4785 cm^{-1}) w niskonitrowanej ($7,6\%$ N) nitrocelulozie mogą być przypisane wiązaniu wodorowemu. Skądinąd wiadomo, że częstość ok. 7000 cm^{-1} odpowiada obertonom zasadniczego pasma grupy OH. W świetle tych wypowiedzi

lica 1
absorpcji w μ

m a								
n_7	n_8	n_9	n_{10}	n_{11}	n_{12}	n_{13}	n_{14}	
3,30	6,38	6,88	7,08	7,45	7,98	8,80	9,05	—
3,30	6,38	6,83	7,28	7,50	8,03	8,95	9,33	9,60
3,30	6,48	6,83	7,23	7,63	8,03	8,85	9,25	9,65
3,30	6,38	6,83	7,18	7,35	8,03	8,80	9,20	—
3,35	6,38	6,83	7,23	7,38	8,03	8,85	9,30	9,60
3,20	6,52	6,83	7,23	7,58	8,28	8,75	9,30	9,50
—	6,38	6,78	7,28	7,60	8,43	8,75	9,30	—
3,30	6,43	6,83	7,23	7,63	8,28	8,65	9,30	9,75
3,35	6,43	6,83	7,18	7,58	8,23	8,65	9,25	9,60
3,40	—	6,83	7,08	7,63	8,08	8,80	—	9,75

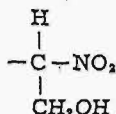
można przyjąć, że pasmo to w związkach II, III, V, VI, VIII, IX i X jest spowodowane grupą hydroksylową (wolną bądź związaną wiązaniem wodorowym).

2. Słabe pasmo n_2 tworzy się prawdopodobnie przez sumowanie kilku innych pasm o mniejszej częstotliwości.

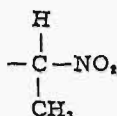
3. Pasma n_3 jest prawdopodobnie utworzone przez sumowanie się pasm n_7 i n_9 .

4. Pasma n_4 (4167 cm^{-1}) i n_5 (3704 cm^{-1}) odpowiadają prawdopodobnie wiązaniom między węglem a aktywnym wodorem, tj. C—H w drugorzędowych i $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ w pierwszorzędowych nitroparafinaх.

Pasmo n_4 charakteryzuje wiązania C—H przy grupie nitrowej drugorzędowej wówczas, gdy do tego samego węgla dołączona jest grupa CH_2OH , a więc gdy istnieje układ



Jeżeli natomiast do węgla z grupą nitrową dołączona jest grupa metylowa, tj. mamy układ



wówczas częstość jest inna i odpowiada częstości n_5 charakteryzującej również wiązanie $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ w pierwszorzędowej grupie nitrowej.

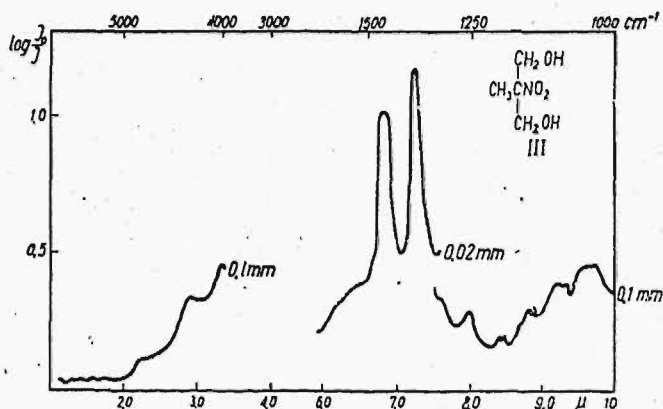
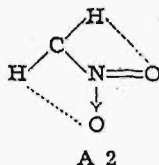
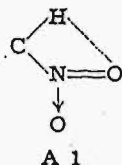
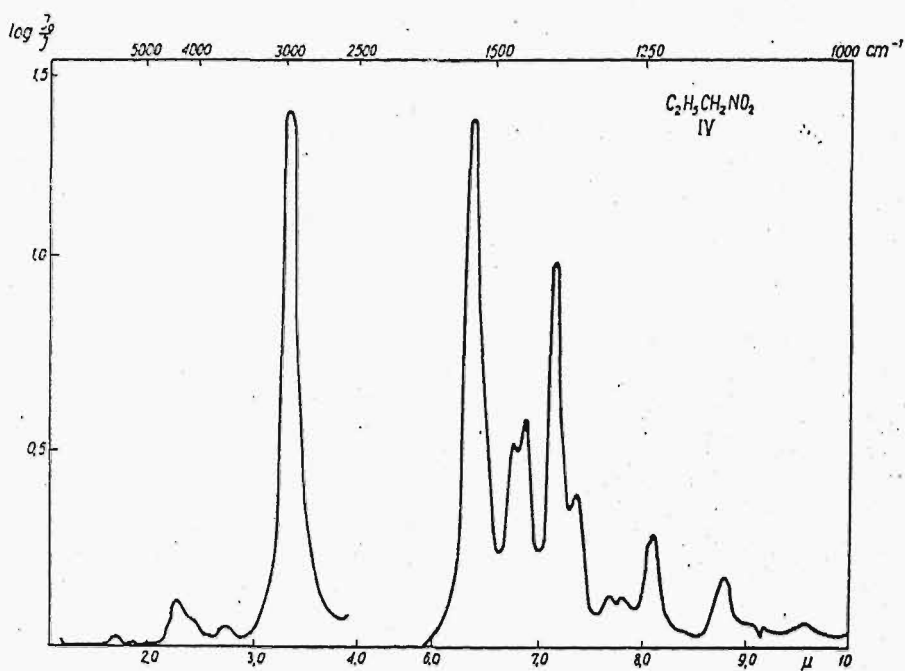


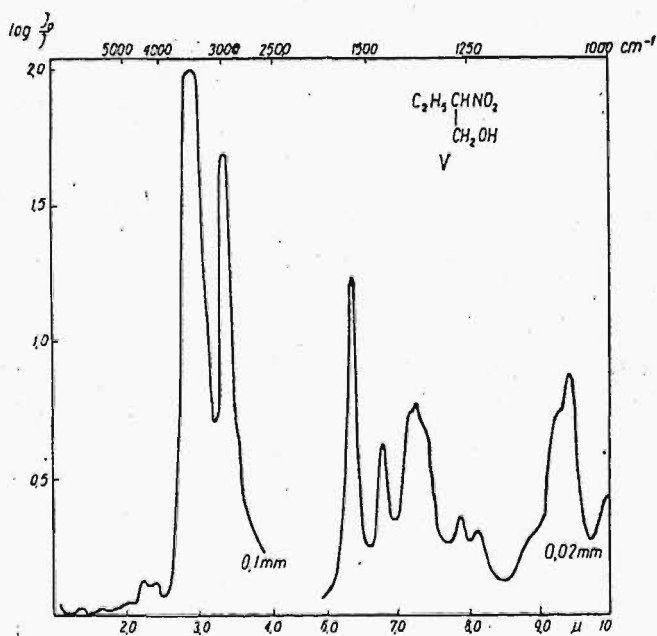
Рис. 3

Małą intensywność pasm n_4 i n_5 należałoby tłumaczyć możliwością istnienia wiązania wodorowego między wodorem aktywnym a grupą nitrową, w myśl schematu (A 1) i (A 2)





Rys. 4

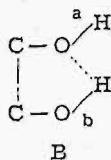


Rys. 5

Schematy te odpowiadałyby istniejącym obecnie poglądom na tautomerię, według których byłyby to przejściowa budowa od postaci normalnej do postaci aci. W przejściowej postaci aktywny wodór związany jest wiązaniem wodorowym z atomem, z którym następnie może wiązać się w sposób trwały ⁴⁾.

5. Pasmo ν_0 (3448 lub 3333 cm^{-1}) niewątpliwie należy do grupy wodorotlenowej. Zgodnie z Rodebushem ³⁾ wolna grupa OH daje częstość 3640 cm^{-1} , natomiast złączona wiązaniem wodorowym — częstość 3330 cm^{-1} .

Na obszerniejsze omówienie zasługują tutaj badania Kuhna ⁶⁾ nad widmami absorpcji w podczerwieni, jakie dają glikole. Badania te doprowadziły go do wniosku, że glikole mają budowę (B), którą poprzednio już zaproponował Davies ⁷⁾ dla pirokatechiny

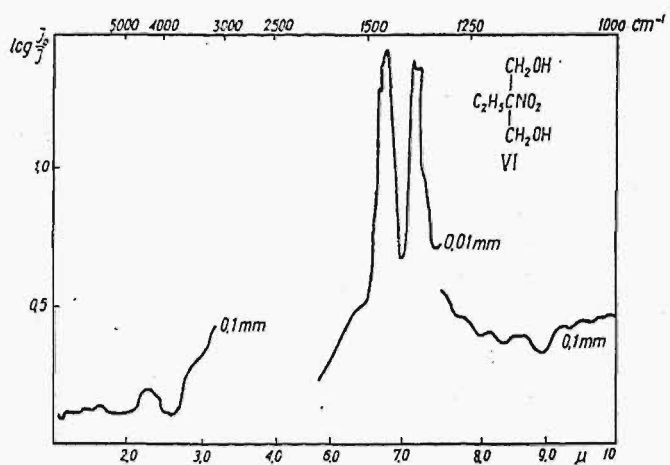


Mamy tutaj więc jedną grupę wodorotlenową (a) „wolną”, a drugą (b) związaną wiązaniem wodorowym.

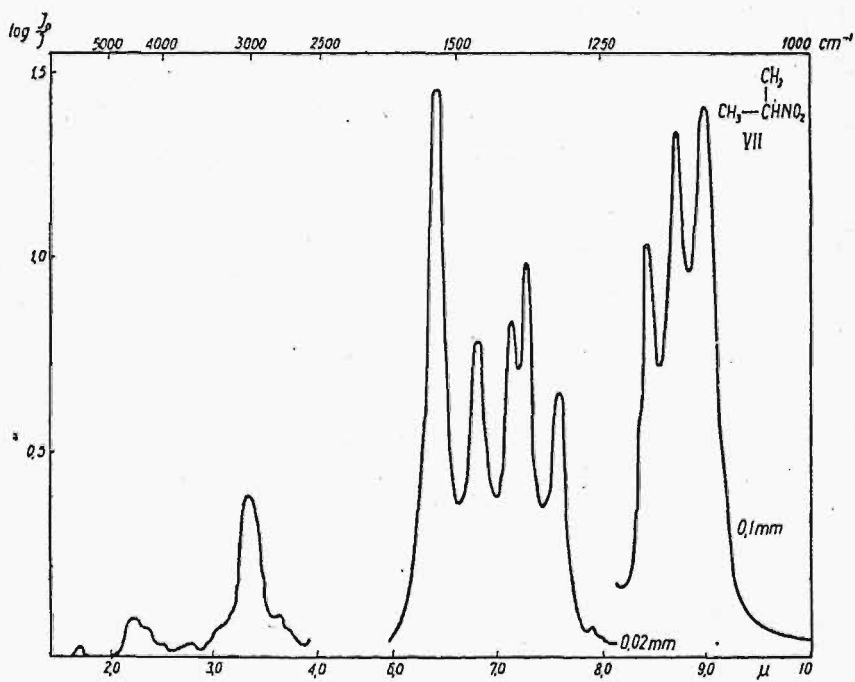
Kuhn znalazł fakt przemawiający za taką budową. Mianowicie ustalił on, że glikole dają dwa pasma absorpcji, jeżeli długość wiązania wodorowego obliczona z budowy (B) jest mniejsza niż $3,3\text{ \AA}$. W rozcieńczonych roztworach, w których nie ma wiązań międzycząsteczkowych, częstość pasma, jakie daje wolna grupa OH (a) wynosi $3600\text{--}3644\text{ cm}^{-1}$. Natomiast częstość pasma grupy OH (b) związanej wiązaniem wodorowym wewnątrzcząsteczkowym wynosi $3448\text{--}3612\text{ cm}^{-1}$. Pasmo wywołane tak związaną grupą wodorotlenową ma intensywność znaczną, ale nieco mniejszą niż pasma wolnej grupy OH. W roztworach stężonych albo w stanie ciekłym lub krystalicznym występuje dodatkowe wiązanie międzycząsteczkowe jeszcze bardziej zmniejszające częstość. W przypadku roztworów alkoholi jednowodorotlenowych grupa alkoholowa daje częstość $3462\text{--}3634\text{ cm}^{-1}$; w cząsteczkach asocjowanych tych alkoholi ta sama grupa jest złączona wiązaniem wodorowym międzycząsteczkowym i daje pasmo o częstości $3338\text{--}3525\text{ cm}^{-1}$.

Z liczb tych należy wnioskować, że dostrzeżona przez nas częstość pasma ν_0 odpowiada grupie wodorotlenowej, związanej wiązaniem wodorowym. Wiązanie wodorowe może być w naszym przypadku trojakięgo rodzaju:

1° według schematu (C), podanego w pracach poprzednich ¹⁾, w myśl którego grupa wodorotlenowa jest związana z grupą nitrową;



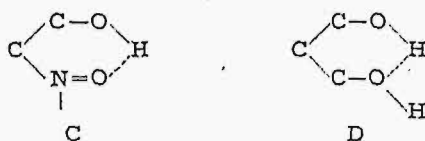
Rys. 6



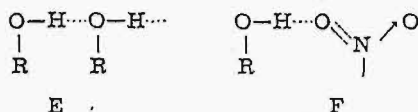
Rys. 7



2° według schematu (D), wzorowanego na przytoczonym wyżej schemacie Kuhna (B):



3° wiązanie międzycząsteczkowe dwóch rodzajów: według znanego powszechnie schematu (E) oraz schematu (F) wzorowanego na schemacie (C) przyjmującego wiązanie wodorowe między grupą OH a grupą nitrową:

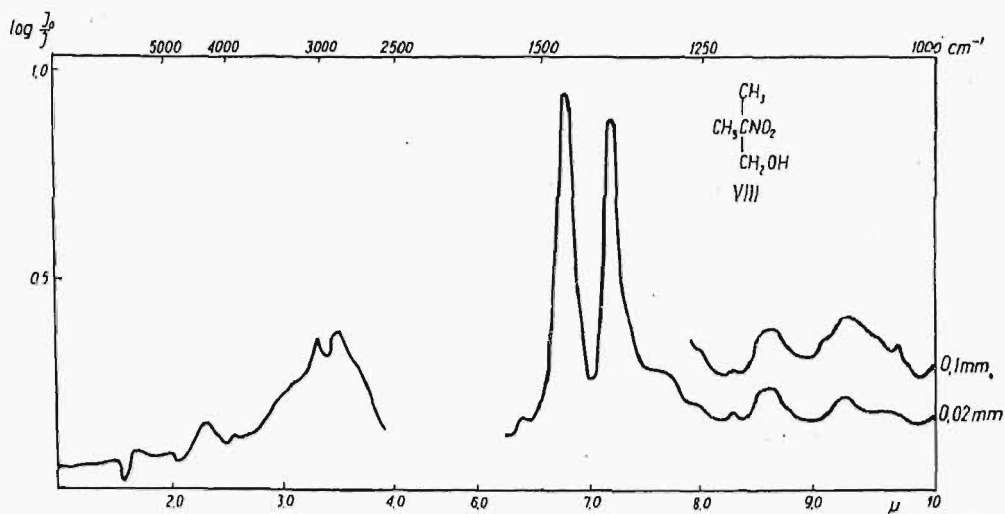


Z załączonych krzywych absorpcji wynika, że w jednowodorotlenowych nitroalkoholach (II) i (V) pasmo n_0 jest bardzo silne. Przeciwnie, w alkoholach wielowodorotlenowych (IX i X) pasmo jest znacznie słabsze lecz szersze. W glikolach (III i VI) oraz w przypadku połączenia (VIII), które zawiera jedną tylko grupę wodorotlenową, pasmo w ogóle zanika i zamienia się w przegięcie krzywej absorpcji.

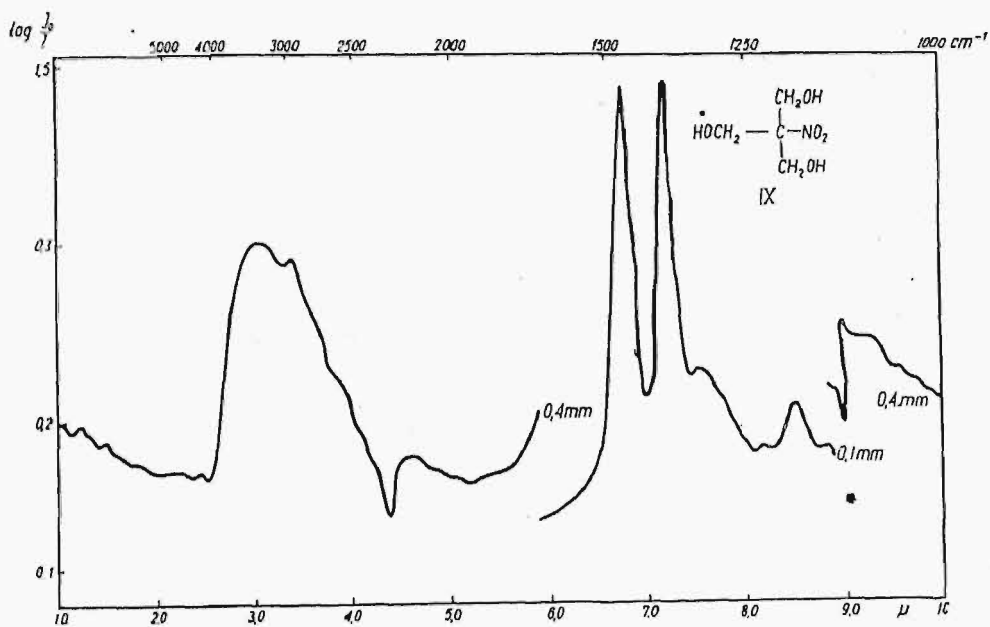
Analizując to zjawisko należy wziąć pod uwagę, że zgodnie z danymi literatury ^{6, 8)} grupy wodorotlenowe związane mostkiem wodorowym dają pasma szersze niż te, które pochodzą z grup niezwiązanych. Nadto z szerokości pasm i ich intensywności można wnioskować o sile wiązania wodorowego: pasmo szerokie i słaba absorpcja świadczy o silnym wiązaniu wodorowym.

Z porównania krzywych absorpcji alkoholi jedno- i dwuwodorotlenowych oraz alkoholu wielowodorotlenowego wynika, że wiązanie typu (E) istniejące w alkoholach jednowodorotlenowych nie wystarcza, aby wyraźnie osłabić i rozszerzyć pasmo n_0 . Stąd można by wyprowadzić wniosek, że wiązanie międzycząsteczkowe typu (E) nie odbija się wyraźnie na kształcie krzywej absorpcji i skoro w alkoholach o większej liczbie grup OH spostrzegamy obniżenie maksimum oraz rozszerzenie pasm absorpcji, to należy sądzić, że jest ono wywołane głównie wiązaniem wewnątrzcząsteczkowym typu (C) i (D). O tym jak silny wpływ na pasma n_0 może mieć wiązanie typu (F), trudno się na razie wypowiedzieć. Będzie to przedmiotem osobnych badań widm absorpcji w roztworach.

Na korzyść istnienia jednocześnie obydwu typów wiązań (C) i (D) (oraz możliwie wiązania F) przemawia fakt, że żadne z połączeń zawierających dwie lub trzy grupy OH i jedną grupę NO_2 nie wykazuje obecności dwóch maksimów grupy OH, które, opierając się na pracy Kuhna



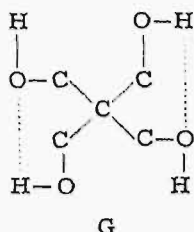
Rys. 8



Rys. 9

istniałoby wówczas, gdybyśmy w badanych związkach (III), (VI) i (IX) mieli tylko wiązanie wewnątrzcząsteczkowe typu (D) bez wiązania (C) (i ewent. F). (Jak wiadomo według K u h n a podwójne maksimum w glikolach spowodowane jest dwiema grupami OH: „wolną” i związaną wiązaniem wodorowym w myśl schematu D).

W przypadku związku (X) można przyjąć budowę (G), w której również brak „wolnej” grupy OH, stąd pasmo absorpcji ν_6 jest bardzo szerokie i mało intensywne:

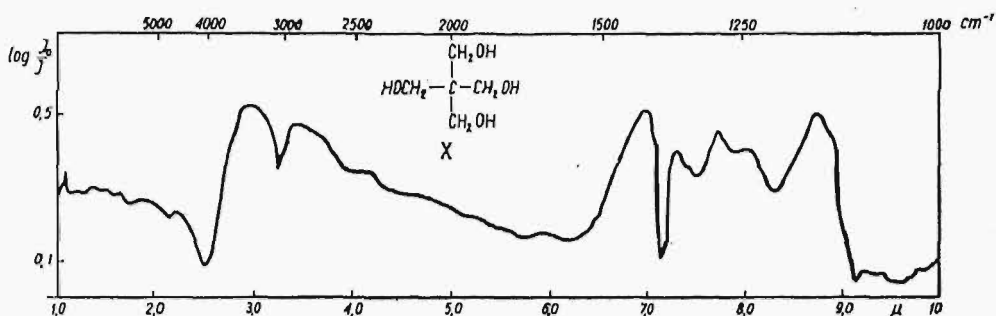


W związkach jednowodorotlenowych (II, V i VIII) należy również przyjąć brak wolnych grup OH. Istotnie, tylko bardzo słabe przegięcie odpowiadające pasmu ν_6 spostrzegamy w przypadku związku (VIII). Natomiast pozostałe dwa związki (II i V) wykazują silne pasmo absorpcji ν_6 . Trudno na razie wyjaśnić tę różnicę między związkiem (VIII) a związkami (II i V). Istotna różnica w budowie polega na tym, że pierwszy z tych związków ma grupę nitrową trzeciorzędową, podczas gdy pozostałe dwa mają w cząsteczce aktywny wodór w sąsiedztwie grupy nitrowej. Możliwe jest więc, że aktywne atomy wodoru przyczyniają się do różnicy intensywności pasma ν_6 , np. wskutek swego rodzaju współzawodnictwa między wiązaniami typu (A) i (C).

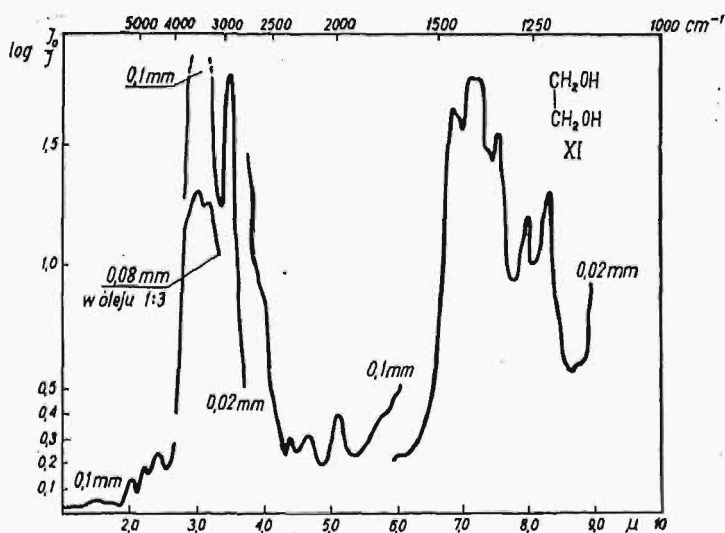
Badanie widma absorpcji glikolu etylenowego (XI) potwierdza słuszność spostrzeżenia K u h n a o dwóch maksimach pasma absorpcji charakteryzujących grupy OH: „wolną” i związaną. Glikol etylenowy był w naszych doświadczeniach badany w postaci emulsji w oleju, a więc w warunkach, w których silnie występują wiązania wodorowe międzycząsteczkowe. Mimo tych wiązań, obraz pasm absorpcji wywołanych grupami OH nie odbiega od obrazu zauważonego przez K u h n a. Jedynie zauważamy przesunięcie w kierunku mniejszych częstotliwości, co prawdopodobnie wywołane jest obecnością wiązań międzycząsteczkowych. W naszych badaniach częstotliwości te wynoszą 3448 i 3279 cm^{-1} , podczas gdy K u h n dla tego glikolu w roztworze w czterochlorku węgla podaje liczby: 3644 wzgl. 3612 cm^{-1} . W naszym przypadku różnica między obu częstotliwościami $\Delta\nu$ wynosi 169 cm^{-1} , czyli znacznie więcej niż spostrzeżona przez K u h n a ($\Delta\nu = 32 \text{ cm}^{-1}$). Zgodne to jest z danymi K u h n a, który podaje, że w asocjowanych cząsteczkach alkoholi różnica między

częstościami $\Delta\nu$ może być znacznie większa niż w przypadku roztworów, w których asocjowane cząsteczki nie występują (np. w przypadku kryształów *cis*-cykloheksan-1,2-diolu $\Delta\nu$ wynosi 140 cm^{-1}).

6. Częstość ν_7 w pobliżu 3000 cm^{-1} prawdopodobnie odpowiada drganiom rozciągającym grupy CH_3 i CH_2 (częściowo pochodzi ona z oleju parafinowego).



Rys. 10



Rys. 11

7. Pasma ν_8 i ν'_8 są pasmami typowymi dla grupy nitrowej. W trzech związkach (I), (IV) i (VII), gdzie brak grup OH, częstość tych pasm wynosi 1567 cm^{-1} wzgl. 1342 , 1361 , 1316 cm^{-1} . W przypadku związków (II) i (V), w których jest tylko jedna grupa hydroksylowa oraz aktywny atom wodoru przy grupie nitrowej pasmo ν_8 ma tę samą częstość, a pasmo ν'_8 ma częstość nieco tylko zmniejszoną, a mianowicie 1333 i 1355 cm^{-1} . W związku (VIII), w którym występuje jedna grupa wodorotlenowa

Tab
Częstość pasm

Nr/rys.	Wzór	P a s					
		n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6
I/1	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	—	6250	4545	—	3704	—
II/2	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{NO}_2$ CH_2OH	7143	6250	4545	4167	—	3448
III/3	$\text{CH}_3-\text{C}-\text{NO}_2$ CH_2OH	6897	6250	4545	—	—	(3448)*
IV/4	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	—	6061	4444	—	3704	—
V/5	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}-\text{NO}_2$ CH_2OH	6897	6061	4545	4167	—	3448
VI/6	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{NO}_2$ CH_2OH	6897	6061	4444	—	—	(3448)*
VII/7	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{NO}_2$ CH_2	—	6250	4545	—	3704	—
VIII/8	$\text{CH}_3-\text{C}-\text{NO}_2$ CH_2OH	6993	6061	4444	—	—	(3448)*
IX/9	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{NO}_2$ CH_2OH	6897	6061	4444	—	—	3333
X/10	$\text{HOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ CH_2OH	7143	6061	4545	—	—	3333

* Przeglęcie krzywej absorpcji.

i brak aktywnego wodoru przy grupie nitrowej, częstość drgań grupy nitrowej n_8 obniża się do 1555 cm^{-1} a grupy n'_8 do 1311 cm^{-1} .

W przypadku związków (III i VI) z dwiema grupami wodorotlenowymi, które mogą tworzyć dwa sześcioczłonowe pierścienie chelatowe z grupą nitrową w myśl wywodów w pracach poprzednich¹⁾, częstość pasma n_8 spada od 1543 cm^{-1} a pasma n'_8 do 1310 wzgl. 1319 cm^{-1} .

lica 2

absorpcji ν cm^{-1}

m a								
n_7	n_8	n_9	n_{10}	n'_8	n_{11}	n_{12}	n_{13}	n_{14}
3030	1567	1453	1412	1342	1253	1136	1105	—
3030	1567	1464	1374	1333	1245	1117	1072	1042
3030	1543	1464	1383	1310	1245	1130	1081	1036
3030	1567	1464	1393	1361	1245	136	1087	—
2985	1567	1464	1383	1355	1245	1130	1075	1042
3125	1534	1464	1383	1319	1208	1143	1075	1053
3080	1567	1475	1374	1316	1186	1143	1075	—
2941	1555	1464	1383	1311	1208	1156	1075	1026
2985	1555	1464	1393	1319	1215	1156	1081	1042
2941	—	1464	1412	1311	1238	1136	—	1026

W związku (IX), w którym występują trzy grupy hydroksylowe (a więc jedna z tych grup pozostaje związana tylko wiązaniem typu D a dwie są związane z grupą nitrową), częstość pasma n_8 wynosi 1555 cm^{-1} , a częstość pasma n'_8 — 1319 cm^{-1} . Zarazem w związkach (III), (VI), (VIII) i (IX) pasma n_8 i n'_8 są mniej intensywne i szersze.

Wyraźne obniżenie częstości drgań grupy nitrowej i osłabienie pasm pod wpływem związania z dwiema grupami OH stoi w zgodzie z hipotezą

poprzednio wysuniętą na podstawie widm absorpcji w ultrafiolecie. W związkach tych (np. III i VI) obserwowaliśmy zanik maksimum w pobliżu 270 mμ, co autor pracy niniejszej przypisywał właśnie wpływowi łączenia się grupy nitrowej z dwiema grupami OH¹⁾.

8. Pasma od n_9 do n_{14} na podstawie danych literatury można podzielić na następujące:

n_9 — drgania CH₂ zginające

n_{10} — drgania CH₂ wahające

n_{11} — drgania CH₂ skręcające

n_{12} — drgania CH₃ lub C—C kołyszące

(oczywiście pasma n_9 do n_{12} pochodzą również z oleju parafinowego)

n_{13} — drgania wiązania C—N między węglem a azotem grupy nitrowej (przez porównanie z widmem pentaerytrytu),

n_{14} — drgania wiązania C—OH w alkoholach pierwszorzędowych (według Sutherlanda⁹⁾ jest to wielkość około 1040 cm⁻¹).

STRESZCZENIE

Pomiary widma absorpcji w podczerwieni wykonane dla szeregu nitroalkoholi pochodnych nitroparafinów potwierdzają hipotezę poprzednio wysuniętą przez autora o istnieniu wiązań wodorowych między grupą nitrową a grupami alkoholowymi.

Oto najważniejsze wnioski wypływające ze zbadania widma absorpcji w podczerwieni kilku nitroparafinów oraz nitroalkoholi, utworzonych przez przyłączenie formaldehydu do nitroparafin oraz pentaerytrytu i glikolu etylenowego:

1. W żadnym ze zbadanych związków, z wyjątkiem glikolu etylenowego, nie występują dwa maksima absorpcji w pasmie charakteryzującym grupy OH. Świadczy to o braku „wolnych” grup OH, która występuje jedynie w glikolu etylenowym, zgodnie z wcześniejszymi danymi Kuhna.

2. Pasma 3450 cm⁻¹ charakterystyczne dla grupy OH związanej wiązaniem wodorowym staje się bardzo słabe w razie obecności dwóch grup OH i grupy nitrowej w cząsteczce.

3. Pasma 1567 cm⁻¹ i 1340—81 cm⁻¹ charakterystyczne dla grupy nitrowej ulegają przesunięciu do 1543—1555 cm⁻¹ wzgl. 1310—19 cm⁻¹ oraz stają się słabe i szerokie w razie obecności w cząsteczce dwóch grup OH, które mogą z grupą nitrową tworzyć pierścienie chelatowe sześciocłonowe.

4. Wiązanie C—H węgla z wodorem aktywnym w nitroparafinach daje pasmo absorpcji 3704 cm⁻¹ albo 4167 cm⁻¹ zależnie od budowy związku.

5. Bardzo słaba linia absorpcji 6897 cm⁻¹ albo 6993 cm⁻¹ lub 7143 cm⁻¹ charakteryzuje prawdopodobnie grupę OH z wiązaniem wodorowym.

Autor dziękuje doc. J. Świątosławskiej za umożliwienie zbadania widm absorpcji w podczerwieni, a mgr B. Kontnik i mgr T. Kraczkiewicz za wykonanie badań oraz przedyskutowanie wyników. Mgr inż. W. Sobótce autor dziękuje za przyrządzenie i oczyszczenie niektórych zbadanych preparatów.

Otrzymano 25.I.1956.

LITERATURA CYTOWANA

1. Urbański T., *Bull. Acad. Polon. Sci., Cl III*, **1**, 239 (1953);
Urbański T., Ciecierska D., *Roczniki Chem.*, **29**, 11 (1955).
2. Ellis J. W., Bath J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2**, 2859 (1940).
3. Никитин В. Н., *ЖФХ*, **23**, 775 (1949).
4. Нр. Knorre G. G., Emanuel N. M., *Исп. хим.*, **24**, 275 (1955).
5. Rodebush W. H., *Frontiers in Chemistry*, **3**, 137, New York 1945.
6. Kuhn L. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2492 (1952).
7. Davies M., *Trans Faraday Soc.*, **34**, 1427 (1938); *ibid.*, **36**, 1114 (1940).
8. Mecke R., *Discussions Faraday Soc.*, **9**, 161, 213 (1950);
Kletz T. A., *ibid.*, 211; Ketelaar J. A. A., *ibid.*, 211; Davies M., *ibid.*, 212.
9. Sutherland G. B. B. M., według Strouts C. R. N., Gillfillan J. H., Wilson H. N., *Analytical Chemistry*, **II**, 823 (1955), Oxford, Clarendon Press.

ON ALIPHATIC NITROCOMPOUNDS. XXVI. HYDROGEN BONDS IN NITROALCOHOLS AND INFRA-RED ABSORPTION SPECTRA

BY T. URBANŃSKI

*Department of Organic Technology, Institute of Technology, Warszawa
Institute of Organic Synthesis, Polish Academy of Science, Warszawa*

The author formerly expressed the hypothesis of the existence of intramolecular hydrogen bonds between a nitrogroup and hydroxyl group (or groups) present in nitroalcohols which may be formed by adding formaldehyde to nitroparaffins.

This was mainly based on the examination of ultraviolet absorption spectra of a larger number of nitroparaffins and their derivatives.

Infra-red absorption spectra of a few nitroparaffins and their derivatives — nitroalcohols — have now been examined by Mrs. J. Świętosławska, Miss T. Kraczkiewicz and Miss B. Kontnik (Institute of General Chemistry, Warsaw).

The results thus obtained are tabulated (Table 1 and 2). The absorption curves are also reproduced (fig. 1—9). For comparison pentaerythritol (X) (fig. 10) and ethylene glycol (XI) fig. 11 have been examined.

The analysis of the figures leads to the following conclusions:

1. The very weak band ν_1 near to 7000 cm^{-1} is present only in the compounds, which contain an OH group or OH groups.

Repeated measurements confirmed the existence of that band.

According to Ellis and Bath²⁾ the weak band at 1.44μ (i. e. 7000 cm^{-1}) in cellulose corresponds to hydroxyl groups. Niki-

tin³⁾ found that 1.48μ and 2.09μ bands (i. e. 6757 cm^{-1} and 4785 cm^{-1} respectively) in low nitrated (7.6% N) nitrocellulose could be attributed to hydrogen bonds.

In the light of these observations the band n_1 could possibly be produced by the hydroxyl groups with hydrogen bonds in the compounds (II, III, V, VI, VIII, IX and X).

2. The weak band n_2 is probably formed by adding bands of lower-frequencies, such as n_3 , one of the bands $n_9 - n_{12}$ and another with frequency lower than 1000 cm^{-1} , was not investigated in our experiments.

3. The band n_3 is probably formed by the addition of bands n_7 , n_9 , e. g. for the compound (VII)

$$n_3 = 4545, n_7 + n_9 = 4505$$

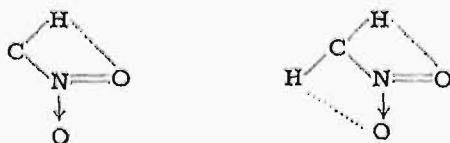
for the compound (IX)

$$n_3 = 4444, n_7 + n_9 = 4449$$

4. The bands n_4 and n_5 (4167 and 3704 cm^{-1} respectively) correspond probably to the bonds between carbon and active hydrogen C—H and

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ in secondary and primary nitrocompounds.

It seems possible that structures (A) with hydrogen bonds between the active hydrogen atom and the nitrogroup should be considered. This would be an intermediate structure between the tautomeric forms normal and *aci*:



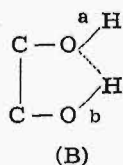
(A)

The existence of the hydrogen bond would account for the relative weakness of the bands n_4 and n_5 .

5. The band n_6 (3448 or 3333 cm^{-1}) is produced by the hydroxyl-groups. According to Rodebush⁵⁾ a free OH group gives a 3640 cm^{-1} frequency and a bonded OH group a 3330 cm^{-1} frequency. The latter frequency is near to that of n_6 .

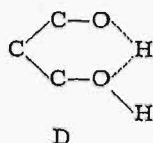
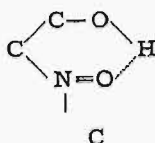
A particularly wide scope of experiments on infra-red spectra of glycols were carried out by Kuhn⁶⁾. This led him to the conclusion,

that glycols possess a structure (B), similar to that formerly postulated by Davies⁷⁾ for pyrocatechol:

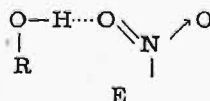
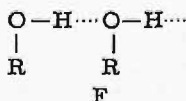


One of the facts supporting this structure was found by K u h n: the glycols give two absorption bands, if the length of the hydrogen bond (according to the structure B) is lower than 3,3 Å. One of the bands is produced by the free OH group (frequency 3600 — 3644 cm^{-1}), the other — by the intramolecularly bonded OH group (frequency 3448 — 3602 cm^{-1}). The bonded OH group still produced a relatively strong absorption band. In monohydroxylic alcohols an intermolecular hydrogen bond produces an OH frequency 3472 — 3525 cm^{-1} for dimers and 3338 — 3384 cm^{-1} for polymers.

In our instance two possible structures with hydrogen bonds can be postulated: the structure (C), which has previously been indicated by the author of the present paper¹⁾ and the structure (D) analogous to the structures (B) of K u h n.



Also two intermolecular hydrogen bonds (E) and (F) should be considered:



In monohydric nitroalcohols (II and V) the band n_6 is very strong. On the contrary in polyhydroxylic alcohols (IX), (X) the band is much weaker and broader and in glycols (III), (VI) it has only the form of a band.

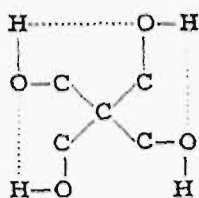
A very weak band n_6 is also observed in the compound (VIII) which contains only one OH group and no active hydrogen attached to $\text{C}-\text{NO}_2$.

It is already known in the literature, that bonded hydroxyl groups are often broader than unbonded and the broadness of certain bonded OH bands can be correlated to the strength of the hydrogen bond^{6, 8)}. The intermolecular bond (E) does not produce any marked effect upon the

shape of the absorption curve of the OH vibrations (compounds II and V). This leads to the conclusion, that the postulated structures (C) and (D) with two kinds of hydrogen bonds in the compounds (III), (VI), (IX) and (X) are thus in agreement with the mentioned effect of the decrease of the intensity and broadening of the OH band.

No free hydroxyl groups in these compounds are present and that is probably the reason why no double maxima for hydroxyl (as found by K u h n*) have been noticed. Also the hydrogen bonds (F) should be considered.

The structure (G) without any unbound OH-group can be admitted for the compound (X).



G

In monohydroxyl compounds a single hydrogen bond of the type (C) without the bond (D) should also produce a decrease of the intensity and the broadening of the OH-band. This is the case of the compound (VII). However the other two compounds of that type — (II) and (V) — produce a strong OH band. It seems possible to explain this by the presence of active hydrogen atoms in both compounds. The active hydrogens would form a bond of the type (A), which may weaken the bond shown on the diagram (C).

The frequency of the NO_2 bands ν_8 and ν'_8 of the compounds (II) and (V) should therefore not differ very much from the frequency of the unbonded NO_2 group, which is actually the case.

6. The frequency ν_7 near 3000 cm^{-1} corresponds probably to CH_3 or CH_2 stretching vibrations (partly due to paraffin oil).

7. The bands ν_8 and ν'_8 are typical for nitrogroups. In the compounds (I), (IV) and (VII), where OH groups are absent the frequency of ν_8 is 1567 cm^{-1} and of ν'_8 are 1342, 1361 and 1316 cm^{-1} respectively. The same frequency ν_8 appears in the compounds (II), (V) where only one hydroxyl group and an active hydrogen atom is present. The frequency ν'_8 is 1333 and 1355 cm^{-1} respectively. In the compound (VIII) with one hydroxyl group without an active hydrogen and in the com-

* We have confirmed the result by K u h n, that OH groups in ethylene glycol give two maxima.

pounds (III), (VI) with two hydroxyl groups the frequency n_8 is reduced to 1543 cm^{-1} and 1534 cm^{-1} and n'_8 to 1310 and 1319 cm^{-1} respectively. In the compound (IX) with three hydroxyl groups the frequency of n_8 and n'_8 is also reduced to 1555 cm^{-1} and 1319 cm^{-1} respectively.

This is in agreement with the discussion mentioned above under (5) and with the former discussion based on the analysis of the ultraviolet absorption spectra ¹⁾.

8. The bands from n_9 to n_{14} belong most likely to the vibrations, as follows:

n_9 — CH_2 bending,

n_{10} — CH_2 wagging,

n_{11} — CH_2 twisting,

n_{12} — CH_3 or C-C rocking,

(the bands n_9 — n_{12} are evidently produced also by paraffin oil)

n_{13} of the bond C-N between the carbon atom and nitrogen atom of the nitro-group (the assignement based on comparison of the spectra with this of pentaerythritol),

n_{14} of the bond C-OH in primary alcohols (according to Sutherland ⁹ it corresponds to $c.1040^{-1}$).